

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018521

International filing date: 06 December 2004 (06.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-406784
Filing date: 05 December 2003 (05.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/018521

06.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月 5日
Date of Application:

出願番号 特願2003-406784
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2003-406784]

出願人 株式会社日本触媒
Applicant(s):

2005年 1月 14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 K0009557
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 8/00
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 992 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】 藤丸 洋圭
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 992 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】 大六 賴道
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 992 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】 石▼崎▲ 邦彦
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 992 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】 足立 芳史
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 992 番地の 1 株式会社日本触媒内
【氏名】 原田 信幸
【特許出願人】
【識別番号】 000004628
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】 株式会社日本触媒
【代表者】 柳田 浩
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 008291
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

カルボキシル基を有する水不溶性の吸水性樹脂（A）、と多価金属化合物（B）の混合物であって、10分間のイオン交換水に対する吸水倍率が20倍以上であり、質量平均粒子径が200μm以上である粒子状の植物育成用保水材。

【請求項 2】

カルボキシル基を有する水不溶性の粒子状吸水性樹脂（A）、と多価金属化合物（B）との混合物であって、該吸水性樹脂（A）の表面に、該吸水性樹脂（A）の固形分に対して5～50質量%の該多価金属化合物（B）が担持された植物育成用保水材。

【請求項 3】

前記吸水性樹脂（A）の有するカルボキシル基の一価の対イオン量が、該カルボキシル基のモル数に対して0～70モル%である請求項1または2記載の植物育成用保水材。

【請求項 4】

カルボキシル基を有する水不溶性の粒子状吸水性樹脂（A）、と多価金属化合物（B）との混合物であり、該吸水性樹脂（A）の有するカルボキシル基の一価の対イオン量が、該カルボキシル基のモル数に対して0～70モル%である植物育成用保水材。

【請求項 5】

前記多価金属化合物（B）が前記吸水性樹脂（A）の表面近傍に存在することを特徴とする請求項1または4記載の植物育成用保水材。

【請求項 6】

前記多価金属化合物（B）の20℃での100gのイオン交換水に対する溶解度が0を超えて10.0g以下である請求項1から5いずれか記載の植物育成用保水材。

【請求項 7】

前記多価金属化合物（B）がカルシウム化合物である請求項1から6いずれか記載の植物育成用保水材。

【請求項 8】

前記吸水性樹脂（A）がアクリル酸および／またはその塩を単量体とする重合体である請求項1から7いずれか記載の植物育成用保水材。

【請求項 9】

前記吸水性樹脂（A）由来の植物育成用保水材の可溶分量が20質量%未満である請求項1から8いずれか記載の植物育成用保水材。

【請求項 10】

前記吸水性樹脂（A）が更に、該吸水性樹脂粒子の表面に有機二次架橋構造を有する請求項1から9いずれか記載の植物育成用保水材。

【請求項 11】

カルボキシル基を有する水不溶性の粒子状吸水性樹脂（A）、と多価金属化合物（B）を含む植物育成用保水材の製造方法であって、該吸水性樹脂（A）の含水率が50質量%以下の状態で、該吸水性樹脂（A）の固形分に対して5～50質量%の多価金属化合物（B）を混合する植物育成用保水材の製造方法。

【請求項 12】

前記吸水性樹脂（A）に前記多価金属化合物（B）を50質量%以上の濃度を有するスラリーまたは粉体で混合する請求項11記載の植物育成用保水材の製造方法。

【請求項 13】

カルボキシル基を有する水不溶性の粒子状吸水性樹脂（A）、と多価金属化合物（B）を含む植物育成用保水材の製造方法であって、該吸水性樹脂（A）の含水率が20質量%以下の状態で、多価金属化合物（B）を粉体状態で混合した後に水性液または水蒸気を添加混合する植物育成用保水材の製造方法。

【請求項 14】

前記吸水性樹脂（A）がアクリル酸および／またはその塩を単量体とする重合体である請求項11から13いずれか記載の植物育成用保水材の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】吸水性樹脂を主成分とする植物育成用保水材

【技術分野】

【0001】

本発明は、植物育成用保水材に関するものである。更に詳しくは、植物体の育成に際して該植物体への水の供給源としての機能を發揮するとともに、良好な植物体の発育を促進するとともに、土壤や砂地への適用による土壤改質および緑化促進、植物体を支持ないし担持することが可能な植物育成用保水材に関するもので、より具体的には田圃栽培、露地栽培、節水栽培、緑化工法等への保水用担体として使用した際に、吸水速度が速く取り扱いに優れるものであり、植物生長を阻害することのない植物保水用担体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、吸水性樹脂は体液（尿や血液）を吸収させることを目的として、紙おむつや生理用ナプキン、失禁パット等などの衛生材料（吸収物品）において、その主要な構成材料として幅広く利用されている。上記吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等のポリアクリル酸系吸水性樹脂を含むポリカルボン酸系吸水性樹脂や澱粉ーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物等があるが、これらの中でも特にポリアクリル酸系吸水性樹脂がその低価格性および物性面で優れるものであり大量に使用されている。また近年、衛生材料以外にもその低価格面や保水性を活かして農園芸用途等に使用されるようになってきた。例えば、前記ポリアクリル酸系吸水性樹脂では、その保水性を利用して緑化工法、節水栽培、砂地栽培の保水材として利用されている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照）。さらに、植物生長に悪影響を与えない保水剤の提供を目的にポリアクリル酸アンモニウム塩による吸水性樹脂が開示されている（例えば特許文献4参照）。また、特許文献5には植物生長阻害を改善したポリアクリル酸系吸水性樹脂に関する技術が開示されている。

しかしながら、例えば特許文献1および特許文献2、特許文献3のような従来のポリアクリル酸系吸水性樹脂を植物育成用保水剤として使用した場合は、植物の生長に悪影響を及ぼし、特に著しい発根および根生長阻害を引き起こすことが明らかとなっている（非特許文献1）。また、植物における発根や根生長にはカルシウムが必須であることが明らかとなっている（非特許文献2）。

それゆえ特許文献4開示の技術のように、カルボン酸の対イオンを従来一般に使用されているナトリウム塩を単純にアンモニウム塩に置換した該開示技術を用いても、著しい発根および根生長阻害を抑制することが出来なかった。よって、従来のポリアクリル酸系吸水性樹脂を緑化工法等に使用する場合には、植物の幼苗、種子等がポリアクリル酸系吸水性樹脂と直接接触することによる著しい生長阻害を受けないようにするために、その使用量が制限され、例えば土壤中に数質量%以下しか使用できなかった。そのため、灌水頻度低減や保水効果が充分に發揮できなかった。

【0003】

特許文献5開示の技術によれば、塩素イオンの含有量が乾燥重量1gあたりカルシウムイオン吸収量0～100mgであり、かつ塩素イオンの含有量が乾燥重量1gあたり0.07～7mmolのアクリル酸系吸水性樹脂を使用した植物保水担体とすることで植物体へのカルシウムの吸収を促進し、植物体の生長阻害を防止している。しかしながら、特許文献5開示技術では、吸水性樹脂の含水状態が高い状態で塩化カルシウム等の多価金属を混合するために、吸水性樹脂全体に対して均一に多価金属が分布することとなり吸水能力の低下が大きい。特に保水材の吸水速度が低下するために、実際の使用時においては、例えば保水材として土壤に混合後に灌水した水を充分に吸水しきれずに流出し、灌水効率が低下するという問題がある。また、特許文献5の開示技術では保水材が塩素イオンを含有するために、実際の工業的生産に対しては装置や設備への負担やダメージが大きくなる。さらに塩化カルシウム等の添加することで、保水材の吸湿流動性が悪くなるためにその粉

体取り扱い特性が問題となる。また、塩素イオンが存在するために、例えば土壤に繰り返し散布することで、その蓄積が環境に対する問題となる。

【0004】

従って、従来技術においては、植物育成用保水材の保水材としての吸水特性と、植物育成用としての植物体への生長促進特性は相反するものであり、両者を満足させる植物育成用保水材の提供は極めて困難であった。

【0005】

【特許文献1】特開昭58-42602号公報

【特許文献2】特開昭63-68026号公報

【特許文献3】特開昭64-51028号公報

【特許文献4】特開昭62-273283号公報

【特許文献5】特開2000-139208号公報

【非特許文献1】川島和夫ら、高吸水性高分子物質の作物の初期生長へ及ぼす影響、砂丘研究、31(1)、1-8、1984年

【非特許文献2】高倉直、植物の生長と環境、農文協、162頁表5-2

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、従来、相反する吸水特性と植物体の生長促進特性を有する植物育成用保水材を与えることによって、灌水効率の極めて優れた土壤改良や緑化用の新規植物育成用保水材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、カルボキシル基含有の吸水性樹脂に、特定の多価金属化合物を吸水性樹脂粒子の表面に担持することで、植物体の生長阻害がなく、優れた吸水特性を有する植物育成用保水材を与えることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の植物育成用保水材は、カルボキシル基を有する水不溶性の吸水性樹脂(A)、と多価金属化合物(B)の混合物であって、10分間のイオン交換水に対する吸水倍率が20倍以上であり、質量平均粒子径が200μm以上である粒子状の植物育成用保水材であることを特徴とする。

また本発明の植物育成用保水材は、カルボキシル基を有する水不溶性の粒子状吸水性樹脂(A)、と多価金属化合物(B)との混合物であって、該吸水性樹脂(A)の表面に、該吸水性樹脂(A)の固形分に対して5～50質量%の該多価金属化合物(B)が担持されたことを特徴とする。

更に本発明の植物育成用保水材は、カルボキシル基を有する水不溶性の粒子状吸水性樹脂(A)、と多価金属化合物(B)との混合物であり、該吸水性樹脂(A)の有するカルボキシル基の一価の対イオン量が、該カルボキシル基のモル数に対して0～70モル%であることを特徴とする。

また、本発明の植物育成用保水材の製造方法は、カルボキシル基を有する水不溶性の粒子状吸水性樹脂(A)の含水率が50質量%以下の状態で、該吸水性樹脂(A)の固形分に対して5～50質量%の多価金属化合物(B)を混合すること、カルボキシル基を有する水不溶性の粒子状吸水性樹脂(A)の含水率が20質量%以下の状態で、多価金属化合物(B)を粉体状態で混合した後に水性液または水蒸気を添加混合することを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明の植物育成用保水材を用いた場合、植物がカルシウムイオン欠乏症に陥ることなく、植物生長に対する発根生長を促進する。しかも、吸水速度が速くかつ、吸水倍率の高いという植物育成材の保水特性が優れるため、灌水効率が向上し植物に対して充分な水分を供給することができる。また、本発明の植物育成用保水材は例えばカルシウム塩または

カルシウム化合物等の植物体の栄養塩を担持しているので植物生長を促進し、担持化合物の水に対する溶解度を調整することで長期間にわたって栄養塩を徐放し続けることができる。さらに、優れた粉体流動性を示すために作業性取り扱い性に優れた植物育成用保水材を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の植物育成用保水材とは、植物生長にとって必要不可欠の水分を効率よく供給し、かつ植物体の栄養塩となるカルシウム等の多価金属塩を植物体からの補足がないことにより、優れた植物生長を促進するものである。また、保水材としての吸水特性、特に吸水速度が極めて優れるために、例えば土壤へ給水散布した水を速やかに吸水するため、流出あるいは蒸散による水の散逸が少なく、例えば、砂漠や砂地においての緑化や農業用途において灌水効率が高く、灌水頻度が極めて少ないことを特徴とする。

本発明の植物育成用保水材は、前記吸水性樹脂（A）、前記多価金属化合物（B）の2成分を含む混合物であり、該吸水性樹脂（A）に対する該多価金属化合物（B）の割合は5質量%以上であるが、好ましくは5～100質量%、より好ましくは5～50質量%、さらに好ましくは10～40質量%、よりさらに好ましくは10～35質量%、特に好ましくは10～30質量%、最も好ましくは15～30質量%である。前記多価金属化合物の割合が5質量%未満の場合は植物生長阻害作用を低減する効果が低く、100質量%を超える場合は植物育成用保水材としての吸水能力の低下を引き起こすので好ましくない。また、本発明の植物育成用保水材は植物生長促進作用と保水材としての吸水特性を兼ね備えるために該吸水性樹脂（A）の表面に多価金属化合物（B）が担持し、もしくは付着ないし被覆されていることが好ましい。多価金属化合物（B）としてはカルシウム化合物が好ましく、特に好ましくは硫酸カルシウムや炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウムである。前記吸水性樹脂（A）の粒子内部に均一に多価金属化合物（B）が分布した場合は、吸水倍率や吸水速度が大幅に低下するので好ましくない。

【0010】

なお、前記吸水性樹脂（A）と前記多価金属化合物（B）との混合物とは、該吸水性樹脂の表面に付着あるいは結着している状態、または該吸水性樹脂の表層付近に多価金属化合物が浸透している状態や、例えば前記吸水性樹脂（A）のカルボン酸と水酸化カルシウム等による中和やカルボン酸ナトリウムと硫酸カルシウムの間で行われる塩交換によるカルシウム架橋のような、該吸水性樹脂の表面あるいは表層付近と反応した状態のことを言い、実質的に吸水性樹脂（A）と該多価金属化合物（B）が一体化した粒子であることを言う。

【0011】

また、吸水性樹脂（A）の表面または表層付近に多価金属化合物（B）が担持し、もしくは付着、結着ないし被覆されている状態は、EPMAのような方法で直接多価金属化合物の分布を調べることで確認でき、別の方法として例えばホモジナイザー等を用いて表面を研磨し、106μm以下の粒子と106μm以上の粒子をそれぞれ分級採取して、該粒子が含む金属種と量（例えば多価金属量と一価の金属量等）を比較し分析することで確認することができる。以下に本発明を詳しく説明する。

吸水性樹脂（A）

本発明の吸水性樹脂とは、粒子状であって、ヒドロゲルを形成しうる水膨潤性水不溶性の架橋重合体のことであり、例えば、水膨潤性とはイオン交換水中において必須に自重の5倍以上、好ましくは、50倍から1000倍、より好ましくは100倍から1000倍という多量の水を吸収するものを指し、水不溶性とは吸水性樹脂中の未架橋の水可溶性成分（水溶性高分子）が好ましくは50質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは20質量%以下、特に好ましくは15質量%以下、さらに特に好ましくは10質量%以下、最も好ましくは7質量%以下のものを指す。なお、これらの測定法は実施例で規定する。

本発明では吸水性樹脂として、吸収特性の面から不飽和单量体を重合して得られる内部架

橋構造を有する。また、さらに吸水性樹脂粒子の表面に有機二次架橋構造を有する吸水性樹脂（A）を用いても良い。かかる吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸部分中和物重合体、デンプンーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプンーアクリル酸グラフト重合体、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレンー無水マレイン酸共重合体等の1種または2種以上を挙げることができるが、好ましくは、アクリル酸及び／又はその塩（中和物）を主成分とする単量体を重合および架橋することにより得られるポリアクリル酸部分中和物重合体が用いられる。以下、本発明の植物育成用保水材に使用される吸水性樹脂の原料や反応条件等について説明する。

（a）不飽和单量体

不飽和单量体（以下単に单量体と略す）としては、アクリル酸および／またはその塩を主成分として使用することが好ましいが、その他の单量体を併用してもよい。併用される单量体としては、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、フマール酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリロキシアルカンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルアセトアミド、（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソブチレン、ラウリル（メタ）アクリレート等の水溶性または疎水性不飽和单量体等を共重合成分とするものも含まれる。

本発明でアクリル酸（塩）以外の单量体を用いる場合には、該アクリル酸（塩）以外の单量体は、主成分として用いるアクリル酸及びその塩との合計量に対して、好ましくは30モル%以下、より好ましくは10モル%以下、最も好ましくは5モル%以下の割合である。30モル%を超える場合は未架橋の水可溶性成分が増加するので好ましくはないが、前記使用量の範囲であれば、最終的に得られる植物育成用保水材の植物生長促進や吸水特性以外に抗菌等といった別の機能を付与すると共に、植物育成用保水材をより一層安価に得ることができる。

【0012】

なお、单量体に酸基含有の不飽和单量体を使用する場合、その塩としてアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が挙げられるが、得られる植物育成用保水材としての機能、工業的入手の容易さ、安全性の面からナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。さらに植物体内の生理作用によるためか理由は不明であるが、前記ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩の2種以上の組み合わせからなる塩を使用することで、より良い植物生長を促進することができる。

また特に、カルボキシル基を有する不飽和单量体の塩について、その塩としての対イオンの量は、例えば、ナトリウムイオンやカリウムイオン、アンモニウムイオン等の、カルボキシル基に対する一価の対イオン量が、該カルボキシル基のモル数に対して5モル%以上であり、好ましくは10モル%以上であり、より好ましくは15モル%以上である。また、該カルボキシル基に対する一価の対イオン量は、前記カルボキシル基のモル数に対して好ましくは75モル%以下、より好ましくは70モル%以下、さらに好ましくは65モル%以下、次に好ましくは60モル%以下、特に好ましくは55モル%以下、さらに特に好ましくは50%以下、最も好ましくは40モル%以下である。

例えば、不飽和单量体の主成分としてアクリル酸および／またはその塩を使用する場合、アクリル酸および／またはアクリル酸塩（アクリル酸ナトリウムやアクリル酸カリウム、アクリル酸アンモニウム）を使用する場合、その構成単位としてアクリル酸95～25モル%およびアクリル酸塩5～75モル%（ただし、両者の合計は100モル%以下）の範囲である。該アクリル酸塩はより好ましくは10モル%以上であり、特に好ましくは15モル%以上である。また、前記アクリル酸塩は、より好ましくはアクリル酸塩が70モル

%以下であり、さらに好ましくは65モル%以下、次に好ましくは60モル%以下、特に好ましくは55モル%以下、さらに特に好ましくは50%以下、最も好ましくは40モル%以下である。

カルボキシル基に対する一価の対イオン量が5モル%未満の場合、植物育成用保水材の吸水特性例えは吸水倍率や吸水速度が低下するので好ましくない。また、カルボキシル基に対する一価の対イオン量が、75モル%を超える場合はマグネシウムやカルシウム、亜鉛等の植物にとって有用な栄養塩に対する、カルボキシル基含有吸水性樹脂自身の吸収能力が強まるために植物体の生長阻害を引き起こすので好ましくない。

上記塩を形成するためには単量体の状態でアクリル酸を水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアや炭酸アンモニウム等で中和してもよく、アクリル酸およびアクリル酸塩を混合してもよく、また、単量体の重合途中または重合後に重合体として中和しても良く、それらを併用しても良い。

(b) 架橋性単量体（内部架橋剤）

吸水性樹脂は架橋構造を必須するが、架橋性単量体を使用しない自己架橋型のものであってもよいが、一分子中に、2個以上の重合性不飽和基や、2個以上の反応性基を有する架橋性単量体（吸水性樹脂の内部架橋剤とも言う）を共重合又は反応させたものがさらに好ましい。これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N' - メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0013】

これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも1種または2種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、最終的に得られる吸水性樹脂や植物育成用保水材の吸水特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

【0014】

これら内部架橋剤の使用量は前記単量体（内部架橋剤を除く）に対して、好ましくは0.001~2モル%、より好ましくは0.005~0.5モル%、さらに好ましくは0.01~0.2モル%、特に好ましくは0.03~0.15モル%の範囲内とされる。上記内部架橋剤の使用量が0.001モル%よりも少ない場合、並びに、2モル%よりも多い場合には、充分な吸水特性が得られないおそれがある。

上記内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記単量体の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよい。

(c) 重合開始剤

本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために上述の単量体を重合するに際して使用される開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酢酸カリウム、過酢酸ナトリウム、過炭酸カリウム、過炭酸ナトリウム、t-ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、2, 2' - アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩等のラジカル重合開始剤や、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オノン等の光重合開始剤を用いることができる。これら重合開始剤の使用量は物性面から通常0

.001～2モル%、好ましくは0.01～0.1モル%（対全单量体）である。これらの重合開始剤が0.001モル%未満の場合には未反応の残存单量体が多くなり、一方重合開始剤が2モル%を超える場合には重合の制御が困難となるので好ましくない。

(d) 重合方法

本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために上述の单量体を重合するに際しては、バルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、性能面や重合の制御の容易さ、さらに膨潤ゲルの吸収特性の観点から、上記单量体を水溶液とすることによる水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。

【0015】

单量体を水溶液とする場合の該水溶液（以下、单量体水溶液と称する）中の单量体の濃度は、水溶液の温度や单量体によって決まり、特に限定されるものではないが、10～70質量%の範囲内が好ましく、20～60質量%の範囲内がさらに好ましい。また、上記水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。

上記の重合を開始させる際には、前述（c）の重合開始剤を使用して開始させる。また、前述重合開始剤の他にも紫外線や電子線、 γ 線などの活性エネルギー線を単独あるいは重合開始剤と併用しても良い。重合開始時の温度は、使用する重合開始剤の種類にもよるが、15～130℃の範囲が好ましく、20～120℃の範囲が好ましい。重合開始時の温度が上記の範囲をはずれると、得られる吸水性樹脂の残存单量体の増加や、過度の自己架橋反応が進行して吸水性樹脂の吸水性能が低下するおそれがあるので好ましくない。

なお、逆相懸濁重合とは、单量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合法であり、例えば、米国特許4093776号、同4367323号、同4446261号、同4683274号、同5244735号などの米国特許に記載されている。水溶液重合は分散溶媒を用いずに单量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許4625001号、同4873299号、同4286082号、同4973632号、同4985518号、同5124416号、同5250640号、同5264495号、同5145906号、同5380808号などの米国特許や、欧州特許0811636号、同0955086号、同0922717号などの欧州特許に記載されている。これら重合法に例示の单量体や開始剤なども本発明では適用できる。

(e) 乾燥

重合後、通常は含水ゲル状架橋重合体であり、必要に応じて乾燥し、乾燥の前および/または後で通常粉碎される。また、熱風乾燥する場合は通常60℃～250℃、好ましくは100℃～220℃、より好ましくは120℃～200℃の温度範囲で行われる。乾燥時間は、重合体の表面積、含水率、および乾燥機の種類に依存し、目的とする含水率になるように選択される。本発明に用いることのできる吸水性樹脂の含水率（吸水性樹脂や植物育成用保水材に含まれる水分量で規定され、180℃で3時間熱風乾燥したときの乾燥減量で測定される）は特に限定されないが、得られる植物育成用保水材の物性面や取り扱い性から室温でも流動性を示す粉末であり、好ましくは0～50質量%、より好ましくは0～40質量%、さらに好ましくは0～30質量%、特に好ましくは0～20質量%、最も好ましくは0～10質量%の粉末状態であり、吸水性樹脂の好ましい粒子径は後述する。

なお、上記逆相懸濁重合による重合方法を用いた場合には通常重合反応終了後に得られる含水ゲル状架橋重合体を、例えばヘキサン等炭化水素の有機溶媒中に分散させた状態で共沸脱水して含水率を0～50質量%、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0～20質量%とした後に、デカンテーションあるいは蒸発により有機溶媒と分離し、必要に応じて乾燥することができる。また、乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、疎水性有機溶媒との共沸による脱水、高温の水蒸気を用いた高温乾燥等目的の含水率となるように種々の方法を採用することができ、特に限定されるものではない。

(f) 有機二次架橋処理（表面架橋処理）

本発明の植物育成用保水材に用いられる吸水性樹脂は上記の架橋重合し、必要により乾燥粉碎したものに、さらに表面に架橋（二次架橋）処理をしても良い。表面架橋処理については、植物育成用保水材を適用する土壤の塩濃度や土壤を形成する鉱物種等の性状、灌水で使用される水質等を考慮して必要に応じてなされる。

有機二次架橋処理が共有結合性架橋により行われる場合、上記表面に架橋を行うための架橋剤としては、種々のものがあるが、吸水物性の観点から、一般的には、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物またはそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、モノ、ジ、またはポリオキサゾリジノン化合物、多価金属塩、アルキレンカーボネート化合物等が用いられている。本発明で用いられる表面架橋剤としては、具体的には、米国特許6228930号、同6071976号、同6254990号などに例示されている。例えば、モノ、ジ、トリ、テトラまたはポリエチレンジリコール、モノプロピレンジリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレンジリコール、2, 3, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレンジリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノールなどの多価アルコール化合物、エチレンジリコールジグリジルエーテルやグリシドールなどのエポキシ化合物、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物、2-オキサゾリジノンなどのキサゾリジノン化合物、エチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート化合物等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これらの架橋剤の中でも少なくとも多価アルコールを用いることが好ましく、炭素数2～10、好ましくは炭素数3～8の多価アルコールが用いられる。

表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、使用する吸水性樹脂（表面架橋をする前の状態の吸水性樹脂）100質量部に対して、0.001質量部～10質量部の範囲内が好ましく、0.01質量部～5質量部の範囲内がより好ましい。本発明において、表面架橋には水を用いることが好ましい。この際、使用される水の量は、使用する吸水性樹脂（表面架橋をする前の状態の吸水性樹脂）の含水率にもよるが、通常、該吸水性樹脂100質量部に対し0.5～20質量部、好ましくは0.5～10質量部の範囲である。また、本発明において、水以外に親水性有機溶媒を用いてもよい。表面架橋をする前の吸水性樹脂に対して0～10質量部、好ましくは0～5質量部、より好ましくは0～3質量部の範囲である。さらに、本発明では種々の混合方法のうち、必要により水及び／または親水性有機溶媒とを予め混合した後、次いで、その水溶液を吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下混合する方法が好ましく、噴霧する方法がより好ましい。噴霧される液滴の大きさは、300 μ m以下が好ましく、200 μ m以下がより好ましい。

【0016】

有機二次架橋処理がポリイオン結合性架橋でなされる場合は、米国特許5382610号や特開平6-370号公報記載のポリアルキレンアミン、変性ポリアミン、ポリエチレンイミン、変性ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン等による吸水性樹脂への被覆などがある。

【0017】

表面架橋処理に際しては、吸水性樹脂（表面架橋をする前の状態の吸水性樹脂）と該表面架橋剤、水や親水性有機溶媒を混合する際に用いられる混合装置としては両者を均一にかつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の混合装置としては例えば、円筒型混合機、二重壁円錐混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、双腕型ニーダー、粉碎型ニーダー、回転式混合機、気流型混合機、タービュライザー、バッチ式レディゲミキサー、連続式レディゲミキサー等が好適である。

【0018】

なお、表面架橋剤の混合に際しては、表面架橋前に多価金属化合物（B）と混合したり、または、表面架橋剤と共に存させても本発明の植物育成用保水材を得ることもできる。該多価金属化合物については後述する。また表面架橋剤の混合に際し、本発明の効果を妨げない範囲で、前記多価金属化合物以外に例えば二酸化珪素等の水不溶性微粒子粉体や界面活性剤を共存させてもよい。

表面架橋剤を混合後の吸水性樹脂は好ましくは加熱処理される。上記加熱処理を行う際の条件としては、吸水性樹脂前駆体温度もしくは熱媒温度は、好ましくは100～250℃、より好ましくは150～250℃であり、加熱時間は、好ましくは1分～2時間の範囲である。温度と時間の組み合わせの好適例としては、180℃で0.1～1.5時間、200℃で0.1～1時間である。なお、吸水性樹脂が逆相懸濁重合で得られる場合には、重合終了後に共沸脱水途中および/または共沸脱水終了時において、例えば含水率が50質量%以下、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下で上記表面架橋剤を疎水性有機溶媒中に分散させることにより、表面が架橋処理された吸水性樹脂を得ることができる。

(g) 吸水性樹脂の粒子径

本発明の植物生長阻害が少ない効果と植物生長にとって必要不可欠な保水維持効果を達成する上で、吸水性樹脂は特定の粒子径に調整され、600μm以上の粒子が全体の20質量%以上であり、好ましくは30質量%、より好ましくは40質量%以上とされる。さらに、106μm以下の粒子径は好ましくは5質量%以下であり、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下とされる。また、好適に用いられる吸水性樹脂の質量平均粒子径は、200～10000μmであるが、好ましくは500～5000μm、特に好ましくは500～2000μmとされる。106μm以下の粒子径が5質量%以上では吸水性樹脂から溶出される水可溶分量が増加するために植物生長阻害を引き起こし、質量平均粒子径が10000μmを超える場合は吸水速度が大きく低下するために植物育成用の保水材としての取り扱い性が低下する。また、質量平均粒子径が特に200μm未満の場合は吸水ゲル状態での表面積が大きいため乾燥しやすく、植物体への水分供給以上に水分の蒸散が早いため好ましくない。

上記の粒子径は後述の植物育成用保水材にも適用され、吸水性樹脂ないし植物育成用保水材の粒子径は、目的やその必要に応じて不溶性微粒子や親水性溶媒、好ましくは水を添加混合してさらに造粒して調整してもよい。

本発明の本発明の植物育成用保水材は後述するが、上記により得られた吸水性樹脂（A）に多価金属塩（B）を添加させることによっても得られる。

(2) 多価金属化合物（B）

本発明に用いることのできる多価金属化合物（B）とは、多価金属の塩または水酸化物であり、カルシウムやマグネシウム、バリウム、アルカリ土類金属等の二価の金属およびアルミニウム等三価の金属や亜鉛、鉄、マンガン、銅、モリブデン等の遷移金属の、ハロゲン化物や硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等の無機の正塩および複塩や乳酸や脂肪酸等の有機塩、および水酸化物や酸化物であるが、吸水後のゲル状態の安定性や植物の発芽生長等の植物体に対する生理作用に良い環境を与えるために、カルシウム、アルミニウム、マグネシウムや亜鉛の硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、水酸化物、酸化物が好ましいがより好ましくは二価の金属化合物、さらに好ましくはカルシウム化合物である。カルシウム化合物としては硫酸カルシウムや炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、磷酸三カルシウム、ホウ酸カルシウムや乳酸カルシウムやクエン酸カルシウムやステアリン酸カルシウム等の有機酸カルシウムがあるが、特に好ましくは硫酸カルシウムや炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウムである。

【0019】

また、本発明で使用される多価金属化合物（B）は、水に対して水溶性または微溶性であるが、20℃での100gのイオン交換水に対する溶解度は10.0g以下であり、好ましくは1.0g以下、より好ましくは0.5g以下であり、特に好ましくは0を超えて

0.3g以下である。本発明における植物育成用保水材において、多価金属塩の溶解度が前記よりも高い場合は、特にカルボキシル基を有する吸水性樹脂の場合、吸水性樹脂粒子内部への多価金属イオンの浸透が速いため、吸水性樹脂内部の一価の対イオン（ナトリウム等）と塩交換して内部金属架橋を引き起こすことにより、吸水速度や吸水倍率といった保水材としての吸水特性を大きく低下させるので好ましくない。また、水に対して不溶性の多価金属化合物では、前記吸水性樹脂（B）の表面に該多価金属化合物が付着ないし結着、または表層付近に浸透することができないために好ましくない。

【0020】

該多価金属化合物（B）は通常、含水率が10質量%以下の結晶水を含む粉末の形状でありその粒径は特に限定されるものではないが、通常、通常吸水性樹脂の重量（質量）平均粒子径よりも小さいものが使用される。

なお、該多価金属化合物（B）の添加方法や添加量については、植物育成用保水材（3）で後述する。

（3）植物育成用保水材

（a）植物育成用保水材の製造方法

本発明の植物育成用保水材は吸水性樹脂（A）と多価金属化合物（B）と含むものであるが、その製法は以下の方法で製造することができる。

（a-1）吸水性樹脂（A）の含水率が50質量%以下の状態で、50質量%以上の濃度の多価金属化合物スラリーを添加混合する製造方法。

（a-2）吸水性樹脂（A）の含水率が20質量%以下、好ましくは10質量%以下の粉体状態で、多価金属化合物の粉体を添加混合した後、水性液または水蒸気を添加混合する製造方法。

（a-3）吸水性樹脂（A）の含水率が50～20質量%の状態で、多価金属化合物（B）を粉体で混合する製造方法。

上記（a-1）から（a-3）の製法以外の例えば、含水率が20質量%以下の吸水性樹脂（A）に多価金属化合物（B）を粉体どうして添加混合する、ドライブレンド法により製造しても良いが、該吸水性樹脂（A）の表面に、該多価金属化合物（B）が担持ないし付着あるいは被覆していることが望ましいので、上記（a-1）から（a-3）の製法が好ましい。

また、前記吸水性樹脂（A）の含水率が50質量%を超える状態に多価金属化合物（B）を溶液ないしスラリー状態で混合した場合、前記吸水性樹脂（A）の樹脂内部まで多価金属化合物が浸透し、吸水性樹脂内部が多価金属化合物により塩架橋されるために植物育成用保水材としての吸水特性が大きく低下するために好ましくない。その他、吸水性樹脂の重合時に単量体へ添加した場合も、該吸水性樹脂（A）の内部が多価金属化合物（B）により塩架橋されるため好ましくない。

【0021】

本発明で用いる植物育成用保水材を上記（a-1）の方法で製造する場合、吸水性樹脂（A）の含水率は、該吸水性樹脂内部への多価金属化合物の浸透を防ぐために低い方が好ましく、好ましい含水率は0～50質量%であり、次に好ましくは0～40質量%、より好ましくは0～35質量%、さらに好ましくは0～30質量%以下、特に好ましくは0～20質量%、最も好ましくは0～10質量%である。

【0022】

また、多価金属化合物（B）は溶液またはスラリーで添加されるが、多くの多価金属化合物は水に対する溶解度が低いため水性液等の溶媒と混合され、スラリー状態で該吸水性樹脂（A）と混合される。

【0023】

該スラリー中の多価金属化合物濃度は50質量%以上が好ましく、より好ましくは50～90質量%、特に好ましくは50～80質量%である。該濃度が90質量%以上の場合、スラリーが流動性を失って湿粉状態となるために均一な添加が困難なために好ましくない。該スラリーの添加量は、多価金属化合物の種類等により特に限定されないが、水性液

を溶媒としてスラリーに用いる場合、添加量が多い場合は前記吸水性樹脂（A）の含水率が高くなるため、該吸水性樹脂の質量に対して、前記スラリーの添加量は0～50質量%が好ましく、より好ましくは0～40質量%、さらに好ましくは0～30質量%、特に好ましくは0～20質量%、特に好ましくは0～10質量%、最も好ましくは0～5質量%である。

【0024】

また、前記多価金属化合物（B）を含むスラリーに使用される溶媒は多価金属化合物を均一に分散させることができれば特に限定されるものではないが、前記吸水性樹脂（A）の表面に該多価金属化合物（B）担持ないし付着させた場合には極性溶媒が好ましく特に水が好ましい。なお、前記スラリーに使用する溶媒については、目的やその必要に応じて、前述（2）吸水性樹脂（f）表面架橋処理の表面架橋剤や、不溶性微粒子や親水性溶媒、乳化剤を添加しても良い。また、該スラリーの流動性を調整するために、有機または無機分散剤を添加しても良い。本発明では種々の混合方法のうち、スラリーを吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下混合する方法が好ましい。さらに、前記多価金属化合物（B）ごとの種類によっては、温度と該多価金属化合物の水に対する溶解度や、温度に対するスラリー濃度とスラリー流動性を考慮して、適宜スラリーを加熱あるいは冷却しても良いが、通常、凝固点を超えて沸点までの加熱であるが、好ましくは20～80℃が好ましい。

【0025】

本発明で用いる植物育成用保水材を上記（a-2）の方法で製造する場合、吸水性樹脂（A）の含水率が0～20質量%、好ましくは0～10質量%の粉体状態で、多価金属化合物の粉体を添加混合した後に、水性液または水蒸気を添加混合することにより製造される。水性液を添加する場合、添加される水性液は前述（a-1）記載の水性液が使用され、その使用量は0～30質量%が好ましく、より好ましくは0～20質量%、さらに好ましくは0～15質量%、特に好ましくは0～10質量%、特に好ましくは0～5質量%である。

また、水蒸気を添加する場合、最終得られる植物育成用保水剤の含水率が0～30質量%となるように調整することが好ましい。

本発明で用いる植物育成用保水材を上記（a-3）の方法で製造する場合、吸水性樹脂（A）の含水率が50～20質量%の状態で、多価金属化合物（B）を粉体で混合することが好ましく、より好ましくは40～20質量%である。該吸水性樹脂の含水率が50質量%以上では前述のように吸水性樹脂（A）の内部に多価金属による塩架橋で吸水特性が低下し、20質量%以下の含水率では前記吸水性樹脂（A）表面に多価金属化合物が担持ないし付着することができなくなるので好ましくない。

【0026】

なお、上記（a-1）～（a-3）で使用される混合装置としては両者を均一にかつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の混合装置としては例えば、前述（2）吸水性樹脂（f）の混合装置が好適である。また、該吸水性樹脂（A）と多価金属化合物（B）との混合時の温度は、該吸水性樹脂（A）表面に多価金属化合物が担持ないし付着することができれば特に限定されるものではないが、該吸水性樹脂（B）の温度は30℃以上が好ましく、より好ましくは40～80℃である。

上記の吸水性樹脂及び/または植物育成用保水材に、更に植物育成用担体等と混合しても良い。植物育成用担体としては、例えば土壤、砂礫、軽石、炭化物、ピート、スポンジ、パーミキュライト、バークや、パーライトやゼオライト、フィルトン、多孔質セラミックやくんたん等の多孔質無機資材や、ロックウール、スポンジ、水苔、ヤシガラ、クリプトモスやポリスチレンやポリウレタン等の合成樹脂発泡体およびその破碎物、パルプ等を単独あるいは2種以上混合して組み合わせて使用することができる。

さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、発泡剤、顔料、染料、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類、キレート剤、殺菌剤、ポリエチレングリコールやポリエリレンイミンなどの親水性高分子、パラフィンなどの疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂やユリア樹脂などの熱

硬化性樹脂等を添加する等、例えば、下水処理場から排出される下水処理場焼却灰や石炭発電所等から排出される脱硫石膏等の産業廃棄物等、種々の目的や機能を付与する工程を含んでいてもよい。特に、本発明の植物育成用保水材をそのまま植物育成用担体として使用する場合には、例えば乳酸や酢酸、木酢等の抗菌作用を示すものや抗菌剤が添加することが好ましい。これらの添加剤の使用量は吸水性樹脂（A）に対して通常0～30質量%、好ましくは0～10質量%、より好ましくは0～1質量%である。

（b）植物育成用保水材の粒子径

本発明の植物育成用保水材は、本発明で用いられる該多価金属化合物（B）と、本発明で用いられる該吸水性樹脂（A）を含み、かつ、該植物育成用保水材は600μm以上の粒子が全体の20質量%以上であり、好ましくは30質量%、より好ましくは40質量%以上とされる。さらに、106μm以下の粒子径は好ましくは5質量%以下であり、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下とされる。また、植物育成用保水材の質量平均粒子径は、200～100000μmであるが、好ましくは500～10000μm、さらに好ましくは500～5000μm、最も好ましくは600～2000μmとされる。106μm以下の粒子径が5質量%以上では植物育成用保水材から溶出される水可溶分量が増加するために植物生長阻害を引き起こし、質量平均粒子径が10000μmを超える場合は吸水速度が大きく低下するために植物育成用の保水材としての取り扱い性が低下する。また、質量平均粒子径が500μm未満、特に200μm未満の場合は吸水ゲル状態での表面積が大きいため乾燥しやすく、植物体への水分供給以上に水分の蒸散が早いため好ましくない。

（c）水可溶分成分量（可溶分量）および溶出可溶分量

本発明において、植物育成用保水材の未架橋の水可溶性成分量（可溶分量）は好ましくは0～20質量%、より好ましくは0～15質量%、次に好ましくは0～10質量%、さらに好ましくは0～7質量%、特に好ましくは0～5質量%、最も好ましくは0～3質量%である。可溶分が上記範囲を超える場合、可溶分が植物体の生存環境に溶出するために植物の生長阻害を引き起こすので好ましくない。また、本発明の植物育成用保水材を特定の吸水倍率、例えばイオン交換水吸水ゲル化し、20倍の膨潤状態や30倍の膨潤状態、50倍の膨潤状態、70倍の膨潤状態、100倍の膨潤状態とし、24時間25℃の密閉状態で放置したときの植物育成用保水材から溶出する可溶分量は少ないほど好ましく、0～0.5質量%、好ましくは0～0.3質量%、さらに好ましくは0～0.1%以下であり最も好ましくは0～0.05質量%である。

（d）飽和吸水倍率と吸水速度（10分間での吸水倍率）

本発明の植物育成用保水材はイオン交換水中の飽和吸水倍率が通常5倍以上を示すものであるが、本発明の植物育成用保水材は30～1000倍、好ましくは50～1000倍、より好ましくは70～1000倍を示す。

また、本発明の植物育成用保水材は、10分間でのイオン交換水中の吸水倍率が通常20倍以上、好ましくは30倍以上、より好ましくは50倍以上、特に好ましくは70倍以上、最も好ましくは100倍以上と従来技術にはない優れた吸水速度を示す。

（f）吸湿時の流動性

吸湿時の流動性（以下、単に吸湿流動性と略す）とは、25℃相対湿度90%RH放置下でブロッキングないしケーキングや粉体としての流動性について評価したものであり、本発明の植物育成用保水材は、含水率が通常約10～30%の範囲において、ブロッキングないしケーキングがなく、吸湿流動性の優れた特徴を示す。

【実施例】

【0027】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例等に限定されるものではない。なお、これらに記載する飽和吸水倍率、吸水速度、吸湿時の流動性指数、可溶分量は以下の方法により測定したものである。また、特に記載ない場合、「部」は質量部（重量部）を意味する。

（1）飽和吸水倍率

吸水性樹脂（または植物育成用保水材）0.02 gを不織布製の袋（60 mm×80 mm）に均一に入れ、25℃に調温した500 mlのイオン交換水中（電気伝導度5 μS/cm以下）に浸漬した。24時間後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250 Gで3分間水切りを行った後、袋の重量W2 (g)を測定した。同様の操作を、吸水性樹脂ないし植物育成用保水材を用いないで行い、そのときの重量W1 (g)を測定した。そして、これら重量W1、W2から、次式1に従って吸水倍率 (g/g)を算出した。

式1

吸水倍率 (g/g) = (重量W2 (g) - 重量W1 (g)) / 吸水性樹脂ないし植物育成用保水材の重量 (g)

(2) 吸水速度（イオン交換水中の10分間での吸水倍率 (g/g)）

内径60 mmのプラスチック支持円筒の底にステンレス製400メッシュ（目開き38 μm）を融着させた測定セルに、室温（20～25℃）、相対湿度50%の条件下で、該網上に吸水性樹脂ないし植物育成用保水材1.0 gを均一に散布した。続いて吸水性樹脂ないし植物育成用保水材1.0 gを均一に散布した状態で該測定セルの質量Wa (g)を測定した。次に直径150 mmのペトリ皿の内側に直径90 mmのガラスフィルター（株式会社相互理化学硝子製作所製、細孔直径100～120 μm）を置き、イオン交換水（20～25℃、電気伝導度5 μS/cm以下）をガラスフィルターの上面と同じレベルになるように加えた。続いて上記測定セルごとを前記ガラスフィルター上に載せ、イオン交換水を吸収させた。なお、吸収させている間はイオン交換水の液面が一定になるように隨時イオン交換水を給水して補充した。10分後、前記測定セル一式を持ち上げ、その質量Wb (g)測定した。そして、Wa、Wbから、下式2に従って吸水速度（イオン交換水中の10分間での吸水倍率）(g/g)を算出した。

式2

吸水速度 (g/g) = (Wb (g) - Wa (g)) / (吸水性樹脂ないし植物育成用保水材の質量 (1.0 g))

(3) 種子発芽勢評価（発芽勢指数）

植物育成用保水材の植物に及ぼす影響を評価するために、イオン交換水を吸水した植物育成用保水材（吸水ゲル）を培地とし、種子の発芽勢試験を行った。種子としては短期的に発芽勢試験が容易で、市販で入手可能なカイワレ大根の種子（例えばタキイ種苗株式会社等より入手される発芽率85%以上のカイワレ大根種子）を使用した。

【0028】

まず、内径80 mm、高さ250 mmのポリプロピレン製容器にイオン交換水を150 ml投入し、次いで、吸水性樹脂ないし植物育成用保水材を1.5 g秤量して該容器中に投入し、投入後1時間放置することにより植物育成用保水材からなるゲル培地（吸水倍率100倍のゲル培地）を作成した。なお、ゲル培地の吸水倍率については、植物育成用保水材の吸水倍率を考慮して所望により吸水性樹脂ないし植物育成用保水材の仕込み量を適宜調整することにより作成した（例えば、吸水倍率30倍のゲル培地の作成時には5 g秤量して仕込む）。続いて上記カイワレ大根種子を30粒播き、前記容器の上に不織布で蓋をして、培養室（25℃、500 Lux、12時間日長）で1週間培養し発芽させた。1週間後、発芽したカイワレ大根を取り出し、発芽した固体の基部（根と茎の分岐点）から葉先までを茎葉長（地上部長さ）として測定し、地下部の長さは発芽した固体の基部から主根の先端までの根長（地下部長さ）として測定した。

なお、発芽勢試験は試験間での比較をより正確に行うために、多価金属化合物を含まない75%ナトリウム塩中和のポリアクリル酸架橋重合体の吸水性樹脂をコントロールサンプルとして使用し、各種植物育成用保水材を使用した培地での茎葉長と根長（地上部長さ/地下部長さ）を、コントロールサンプルを用いた培地を使用した場合の茎葉長と根長との相対値（%）を求め、発芽勢指数とした。コントロールサンプルについては後述する。

【0029】

さらに、根生長の勢いについて根毛が生長しているかどうかについて目視確認をした。

(4) 滲水効率評価

内径60mmのプラスチック支持円筒の底にステンレス製400メッシュ（目開き38μm）を融着させた測定セルに、室温（20～25℃）、相対湿度50%の条件下で、該網上に吸水性樹脂ないし植物育成用保水材1.0gと、モデル砂として直径約1mmのガラスビーズ50gを散布し混合した。次いで、イオン交換水を1000g／分の流速で該セルの上部から底面のメッシュへと1分間注ぎ、通水しながらゲル培地を作成した。次いで、上記カイワレ大根種子を20粒播き、前記容器の上に不織布で蓋をして、日中は屋外に8時間、夜は培養室（25℃、相対湿度70%）で16時間放置を2週間継続し、カイワレ大根の生長について観察した。茎葉根の生長がよく生長しているものを○、発芽し、茎葉根の生長は観察されたが途中で枯死したものが発芽種子の半分であったものを○～△、発芽し、茎葉根の生長は観察されたが途中で枯死したものを△、発芽したが茎葉根の生長が低く途中で枯死したものを×、発芽しなかったものを××とした。

（5）重量平均粒子径（質量平均粒子径）

吸水性樹脂粉末ないし植物育成用保水材を5600μm、4750μm、4000μm、3350μm、2800μm、2360μm、2000μm、1700μm、1400μm、1000μm、850μm、600μm、500μm、425μm、300μm、212μm、150μm、106μm、75μmなどのJIS標準ふるいで篩い分けし、残留百分率を対数確率紙にプロットした。これにより、重量平均粒子径（D50）を読み取った。なお、上記篩がない場合は、JIS標準篩を参考に適宜使用することで測定することができる。

【0030】

篩い分けは吸水性樹脂粉末ないし植物育成用保水材10gを室温（20～25℃）、相対湿度50%RHの条件下で、目開き850μm、600μm、500μm、425μm、300μm、212μm、150μm、106μm、75μmなどのJIS標準ふるい（The IIDA TESTING SIEVE：内径80mm）に仕込み、ロータップ型ふるい振盪機（株式会社飯田製作所製ES-65型ふるい振盪機）により10分間分級した。なお、重量平均粒子径（D50）とは、米国特許5051259号公報などにあるように一定目開きの標準ふるいで粒子全体の50重量%に対応する標準ふるいの粒子径のことである。

（6）吸湿時の流動性指数

JIS20メッシュ（目開き850μm）通過物の吸水性樹脂ないし植物育成用保水材を直径52mmのアルミカップに均一に約2gを散布した後、温度25℃で相対湿度90%RH下の恒温恒湿機中で1時間放置した。1時間後、アルミカップに入った吸水性樹脂ないし植物育成用保水材をJIS8.6メッシュ（目開き2000μm）のJIS標準ふるい（The IIDA TESTING SIEVE：内径80mm）の上に移し、ロータップ型ふるい振盪機（株式会社飯田製作所製ES-65型ふるい振盪機；回転数230r.p.m、衝撃数130r.p.m）を用いて、室温（20～25℃）、相対湿度50%RHの条件下で5秒間分級し、2000μmメッシュ上に残存した吸水性樹脂ないし植物育成用保水材の重量（A g）と該メッシュを通過した吸水性樹脂ないし植物育成用保水材の重量（B g）を測定した。本発明においては、吸湿時の流動性指数は下式3で定義され、それに従って算出した。

式3

$$\text{吸湿時の流動性指数（質量%）} = ((2000\text{ }\mu\text{mメッシュ上に残存した吸水性樹脂ないし組成物の重量（g）}) / (A\text{ (g)} + 2000\text{ }\mu\text{mメッシュを通過した吸水性樹脂ないし組成物の重量B\text{ (g)})) \times 100$$

（7）吸水性樹脂ないし植物育成用保水材の水可溶分成分量（可溶分量）

吸水性樹脂ないし植物育成用保水材0.5gを1000mlの脱イオン水中に分散させて16時間攪拌下で放置することにより水可溶分を抽出した。16時間後、この抽出液を濾紙1枚（ADVANTEC東洋株式会社、品名：（JIS P 3801、No. 2）、厚さ0.26mm、保留粒子径5μm）を用いて濾過した。次いで、吸水性樹脂ないし植物育成用保水材から溶出した濾液中の水溶性ポリアクリル酸塩を、メチルグリコールキト

サンとポリビニル硫酸カリウムを用いてコロイド滴定することで、吸水性樹脂中ないし植物育成用保水材の水可溶分の質量%（対吸水性樹脂中ないし植物育成用保水材の質量）を求めた。

（8）含水率

吸水性樹脂ないし植物育成用保水材 1. 000 g をアルミカップに入れ、180℃の無風オーブンで3時間加熱し、その乾燥減量により算出した。測定は日本国特開2000-121291号公報13頁

【0031】

記載の方法に従って行った。

[参考例1]

20モル%のアクリル酸と80モル%アクリル酸ナトリウムからなる単量体水溶液550.0 g（単量体濃度38重量%）に、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数8）12.0 gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した。次いで、シグマ型羽根を2本有する内容積10Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いで、反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム2.46 g及びL-アスコルビン酸0.10 gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～90℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は、その径が約5 mmに細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を50メッシュ（目開き300μm）の金網上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥した。次いで得られた乾燥物を、振動ミルを用いて粉碎し、さらに金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂（1）を得た。なお、吸水性樹脂（1）を、前述種子発芽勢試験（発芽勢指数）のコントロールサンプルとして用いた。

[参考例2]

参考例1の単量体水溶液を、アクリル酸30モル%とアクリル酸ナトリウム70モル%（単量体濃度38質量%）に代えて用いた以外は同様の操作を行い、不定形破碎状の吸水性樹脂（2）を得た。

[参考例3]

参考例1の単量体水溶液を、アクリル酸60モル%とアクリル酸ナトリウム40モル%（単量体濃度38質量%）に代えて用いた以外は同様の操作を行い、不定形破碎状の吸水性樹脂（3）を得た。

[参考例4]

参考例1の単量体水溶液を、アクリル酸80モル%とアクリル酸ナトリウム20モル%（単量体濃度38質量%）に代えて用いた以外は同様の操作を行い、不定形破碎状の吸水性樹脂（4）を得た。

[参考例5]

アクリル酸40モル%とアクリル酸ナトリウム60モル%からなる単量体濃度が55質量%の単量体水溶液150 gにポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数8）を0.11 gおよび開始剤として過硫酸ナトリウム0.13 gを混合して反応溶液を調整した。該反応溶液を窒素ガスで30分間バーリングして脱酸素をした後、90℃のホットプレート（NEO HOT PLATE HI-1000株式会社井内盛栄堂製）上に置かれ窒素ガスを封入した底面200mm×260mmのテフロン（登録商標）コートしたステンレス製容器中に注いだ。前記反応溶液は容器に注いだ直後に速やかに重合し含水ゲル状重合体を得た。得られた含水ゲル状重合体を直径1.5 mmの孔径のスクリーンを有し豊型粉碎機（形式VM27-S、（株式会社オリエント製）で回転刃の周速7 m/秒で粉碎し、さらに金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂（5）を得た。

[参考例6]

吸水性樹脂（4）を目開き38μmの金網上にひろげて150℃で90分間熱風乾燥し

、吸水性樹脂（6）を得た。

[参考例7]

参考例1において単量体濃度30質量%のアクリル酸水溶液5500g（単量体濃度38重量%）に、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数8）12.0gを溶解し反応液とする以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂（7）を得た。

【0032】

吸水性樹脂（1）～（7）の結果を表1に記載した。なお、発芽勢指数についてはイオノ交換水膨潤倍率が70倍のゲル培地を用いて評価した。以下実施例、比較例で得られた植物育成用保水剤についても表1に記載する。

[実施例1]

吸水性樹脂（3）300gをレディゲミキサー（レディゲ社製、タイプ：M5R）に投入し、硫酸カルシウムの50質量%濃度スラリーを60g滴下しながら330rpmで15秒間攪拌混合した。混合後120℃10分間熱風乾燥し、目開き2mmの金網を通過させて植物育成用保水材（1）を得た。

[実施例2]

実施例1において硫酸カルシウムに代えて水酸化カルシウムを用いた以外は同様の操作を行い、植物育成用保水材（2）を得た。

[実施例3]

実施例1において硫酸カルシウムに代えて炭酸カルシウムを用いた以外は同様の操作を行い、植物育成用保水材（3）を得た。

[実施例4]

実施例1において硫酸カルシウムの50質量%濃度スラリーを120g使用する以外は同様の操作を行い、植物育成用保水材（4）を得た。

[実施例5]

実施例1において硫酸カルシウムに代えて酸化カルシウムを用いた以外は同様の操作を行い植物育成用保水材（5）を得た。

[実施例6]

吸水性樹脂（2）100gに対して商品名エポミンP-1050（数平均分子量約7万のポリエチレンイミンの50%水溶液、株式会社日本触媒製）6gを攪拌下に滴下混合し、さらに硫酸カルシウム50質量%濃度スラリーを40g攪拌下に滴下混合した。混合後120℃10分間熱風乾燥し、目開き2mmの金網を通過させて植物育成用保水材（6）を得た。

[実施例7]

吸水性樹脂（2）100gに、プロピレングリコール0.5部と、1,4-ブタンジオール0.3部と、水3部とからなる表面架橋剤を混合した。上記の混合物を200℃で45分間加熱処理した。続いて硫酸カルシウムの50質量%濃度スラリーを30g滴下混合し、混合後120℃10分間熱風乾燥し、目開き2mmの金網を通過させて植物育成用保水材（7）を得た。

[実施例8]

シグマ型羽根を2本有する内容積10Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器に吸水性樹脂（5）500gを投入した。次に、ジャケット温度を70℃に保ちながら蓋をし、吸水性樹脂（5）を攪拌した。10分間後、攪拌しながら硫酸カルシウム2水和物を80gを混合した。混合物を120℃10分間熱風乾燥し、目開き2mmの金網を通過させて植物育成用保水材（8）を得た。

[実施例9]

吸水性樹脂（4）100gと硫酸カルシウム2水和物20gをレディゲミキサー（レディゲ社製、タイプ：M5R）に投入し、330rpmで15秒間攪拌混合した。続いて、該レディゲミキサーに水10gを噴霧しながらさらに15秒間混合した。混合物を120℃10分間熱風乾燥し、目開き2mmの金網を通過させて植物育成用保水材（9）を得た。

[実施例 10]

実施例 9において吸水性樹脂（4）を吸水性樹脂（6）に代える他は同様の操作を行い、植物育成用保水材（10）を得た。

[実施例 11]

実施例 1において吸水性樹脂（3）の代わりに吸水性樹脂（7）を用いる以外は同様の操作を行い植物育成用保水材（11）を得た。

[比較例 1]

実施例 1において吸水性樹脂（3）を代えて吸水性樹脂（1）を用いる以外は同様の操作を行い、比較植物育成用保水材（1）を得た。

[比較例 2]

1000mLのビーカーにアクリル酸230g、4.8質量%濃度の水酸化ナトリウムを133g、N,N-メチレンビスアクリルアミドを0.5gおよび水を636g混合して反応溶液とした。該反応溶液に窒素ガス置換し、酸素濃度を0.1ppm以下とした後、窒素ガスを封入した底面200mm×260mmのテフロン（登録商標）コートしたステンレス製容器中に注入し、該反応溶液を10℃に冷却した。続いて3.5質量%濃度の過酸化水素水0.023g、L-アスコルビン酸0.00575g、および過硫酸ナトリウム0.20gを添加した。該添加後、約30分で重合反応が開始し、約2時間後にピーク温度に到達しさらに熟成させて含水ゲル状重合体を得た。得られた該ゲル状重合体を、シグマ型羽根を2本有する内容積10Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器に投入し、約2時間攪拌して裁断した。さらに5.0質量%の塩化カルシウム水溶液35.5gを混合し、該反応器で約2時間攪拌した後、5.0メッシュ（目開き300μm）の金網上に広げ、110℃で120分間熱風乾燥した。次いで得られた乾燥物を、振動ミルを用いて粉碎し、さらに金網で分級、調合することにより、比較植物育成用保水材（2）を得た。

[比較例 3]

吸水性樹脂（1）10gを4000gの蒸留水で膨潤したところに、0.28質量%の塩化カルシウム水溶液1000gを加え、攪拌しながら2時間放置した。放置後、膨潤ゲル化した内容物をナイロン製の濾過布で濾し取り、目開き38μmの金網にひろげて熱風乾燥した。次いで得られた乾燥物を、振動ミルを用いて粉碎し、さらに金網で分級、調合することにより、比較植物育成用保水材（3）を得た。

[比較例 4]

比較例 3において塩化カルシウムを硝酸カルシウムに代える他は同様の操作を行い、比較植物育成用保水材（4）を得た。

【0033】

【表1】

	カルボキシル基に対するNa量 (モル%)	含水率 (%)	飽和吸水倍率 (g/g)	吸水速度 (g/g)	水可溶分量 (%)	発芽勢指数(%)	地下部	地上部	根部の状態	灌水効率評価
参考例1 コントロールサンプル(吸水性樹脂(1))	80	5	550	25	20	100	100	100	根毛なし	×
参考例2 吸水性樹脂(2)	70	5	450	23	10	100	100	100	根毛なし	×
参考例3 吸水性樹脂(3)	40	5	420	21	8	100	100	100	根毛なし	×
参考例4 吸水性樹脂(4)	20	6	360	15	9	100	100	100	根毛なし	×
参考例5 吸水性樹脂(5)	60	5	400	24	8	100	100	100	根毛なし	×
参考例6 吸水性樹脂(6)	60	6	400	23	8	100	100	100	根毛なし	×
参考例7 吸水性樹脂(7)	0	7	320	4	7	100	100	100	根毛なし	×
実施例1 植物育成用保水材(1)	40	9	380	145	5	600	500	500	根毛あり	○
実施例2 植物育成用保水材(2)	40	8	390	165	5	600	550	550	根毛あり	○
実施例3 植物育成用保水材(3)	40	9	390	127	5	400	280	280	根毛あり	○
実施例4 植物育成用保水材(4)	40	8	350	164	5	520	560	560	根毛あり	○
実施例5 植物育成用保水材(5)	40	9	390	127	5	380	360	360	根毛あり	○
実施例6 植物育成用保水材(6)	70	9	410	164	6	610	560	560	根毛あり	○
実施例7 植物育成用保水材(7)	70	3	290	152	5	390	370	370	根毛あり	○
実施例8 植物育成用保水材(8)	60	5	390	150	6	420	440	440	根毛あり	○
実施例9 植物育成用保水材(9)	20	6	330	80	6	520	530	530	根毛あり	○
実施例10 比較植物育成用保水材(10)	60	6	380	120	6	480	430	430	根毛あり	○
実施例11 比較植物育成用保水材(11)	0	6	280	20	3	520	490	490	根毛あり	○
比較例1 比較植物育成用保水材(1)	80	8	430	70	15	120	110	110	根毛なし	△
比較例2 比較植物育成用保水材(2)	50	7	300	6	3	520	550	550	根毛あり	△
比較例3 比較植物育成用保水材(3)	80	5	250	5	3	530	540	540	根毛あり	△
比較例4 比較植物育成用保水材(4)	80	5	270	5	4	550	540	540	根毛あり	△

【産業上の利用可能性】

【0034】

優れた吸水特性と植物体の生長促進特性を兼ね備えた植物育成用保水材を与えることによつて、灌水効率の極めて優れた土壤改良や緑化工法用の新規植物育成用保水材や、切花等植物観賞用途等の植物支持用担体としても好適となる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

従来、相反する吸水特性と植物体の生長促進特性を有する植物育成用保水材を与えることによって、灌水効率の極めて優れた土壤改良や緑化用の新規植物育成用保水材を提供することである。

【解決手段】

カルボキシル基含有の吸水性樹脂に、特定の多価金属化合物を吸水性樹脂粒子の表面に担持することで、植物体の生長阻害がなく、優れた吸水特性を有する植物育成用保水材を与える。カルボキシル基を有する水不溶性の粒子状吸水性樹脂（A）と多価金属化合物（B）を含み、10分間のイオン交換水に対する吸水倍率が30倍以上であり、質量平均粒子径が $200\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とし、また、カルボキシル基を有する水不溶性の粒子状吸水性樹脂（A）と多価金属化合物（B）を含み、該吸水性樹脂（A）の表面に、該吸水性樹脂（A）に対して10～40質量%の該多価金属化合物（B）が担持されたものである。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-406784
受付番号	50302005678
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年12月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年12月 5日
-------	-------------

特願 2003-406784

出願人履歴情報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏名 株式会社日本触媒